

삼중수소 분리 촉매 및 액상 촉매탑

손순환

한전 전력연구원 중수로기술그룹 선임연구원



“인공 태양을 만든다.”
요즘 대덕 연구 단지
내 한 연구소에서는
미래의 에너지원인 핵융합 발전 연
구를 위해 차세대 초전도 핵융합 연
구 장치(KSTAR)를 건설 중이다.

핵융합 발전은 가벼운 원소의
핵이 1억도 이상의 초고온에서 결
합하여 무거운 원소의 핵이 되면
서 생기는 열을 이용하는 것으로,
태양에서도 이와 같은 핵융합이

일어나고 있다.

그러면 태양과 같이 엄청난 열을
내는 핵융합의 원료는 과연 무엇인
가? 핵융합이 가장 쉽게 일어나는
가장 좋은 원료는 바로 중수소와 삼
중수소라는 수소 동위원소이다. 즉
중수소와 삼중수소가 초고온에서
결합하여 헬륨이 되면서 막대한 열
이 발생한다.

우리는 바닷물에 농도는 낮지만
중수소가 무한정으로 들어 있다는
사실을 알고 있다. 그러나 삼중수소
의 경우, 자연계에서 여러 가지 반
응을 통해 생성되며, 또 과거 핵실험에서 발생한 삼중수소가 일부 존재하기는 하지만 이를 회수하여 사용하기에는 그 양이 너무 적다.

핵융합로의 경우 자체에 삼중수
소를 생산하는 블랭킷이 있어 핵
융합으로 없어지는 삼중수소를 공
급하도록 되어 있으나, 초기 장전
에 필요한 삼중수소는 별도로 만

들어야 한다.

따라서 삼중수소 생산 공장을 만
들어 인공적으로 제조하거나 아니
면 다른 공급원을 찾아야 한다.

현재 가장 큰 삼중수소 생성원은
감속재와 냉각재로 중수를 사용하
는 중수로 원전이다. 중수로 원전에
서 삼중수소는 중요한 방사선원으로,
이를 분리하여 제거하면 작업자
를 보호하는 효과도 얻을 수 있을
뿐만 아니라 핵융합의 원료 또는 다
른 산업 분야에 사용할 수 있다.

그러나 중수로 원전의 삼중수소
는 중수중에 미량 존재하므로 핵융
합의 원료 또는 다른 산업용으로 직
접 사용할 수는 없으며, 이를 활용하
기 위해서는 삼중수소를 사용 가능
한 형태로 분리, 농축하여야 한다.

여기서는 중수로 원전에서 삼중
수소를 분리하는 데 필요한 기술들
에 대해 알아보고, 그 동안 연구 개
발을 통해 국산화에 성공한 삼중수



소 분리 촉매 및 이를 이용한 다중 관형 액상촉매탑에 대해 살펴보기로 한다.

삼중수소의 생성

현재 월성 부지에는 총4기의 중수로(PHWR)가 가동중이다. 중수로는 경수로(PWR)와는 달리 냉각재와 감속재로 중수(D₂O, heavy water)를 사용하기 때문에, 중수소와 중성자와의 반응 $D(n,\gamma)T$ 에 의해 삼중수소가 생성된다.

〈표 1〉은 원자로형별 삼중수소 생성량을 보여주고 있다. 여기에서 볼 수 있듯이 중수로의 삼중수소 생성량은 경수로에 비해 100배 이상 크며, 대부분 중성자와의 반응에 의해 생성된다.

우라늄의 핵분열시에도 삼중수소가 생성(ternary fission)되지만 대부분 핵연료내에 잡혀 있다.

〈표 2〉는 중수로에서 중성자와의 반응에 의한 삼중수소 생성 속도를 보여주고 있다. 대부분의 삼중수소는 감속재 중수에서 생성되며, 다른 반응에 의한 생성량은 무시할 수 있을 정도로 적다.

삼중수소는 반감기가 12.35년이며, 헬륨으로 붕괴하면서 베타선을 방출하는 방사성 수소 동위원소이다. 삼중수소에서 방출되는 베타선은 에너지가 낮기 때문에 물에서의 최대 비정기이 6 μ m 정도에 지나지 않아, 외부 방사선 피폭은 문제가 되지 않

〈표 1〉 원자로형별 삼중수소 생성량

노형	생성량(Ci/MW(e) · yr)		
	핵분열	중성자 반응	합계
가압경수로	20	1	21
비등경수로	20	-	20
가압중수로	20	2400	2,420
고속중수로	20	5	25

지만, 삼중수소가 물 (tritiated heavy water)이나 수증기 상태로 신체 내로 흡수되면 내부 방사선 피폭을 줄 수 있다.

중수로 원전에서 삼중수소는 중수중에 산화물 형태(DTO)로 존재하며 자연 붕괴로 인해 일부가 없어지지만, 생성 속도가 상대적으로 크기 때문에 가동 연수에 따라 계통 내 삼중수소 농도는 지속적으로 증가한다.

월성 1~4호기의 경우, 30년 가동 후 삼중수소 농도는 감속재가 70~80 Ci/kg, 냉각재가 2.0 Ci/kg이며, 삼중수소 축적량은 호기당 약 20 MCI(약 2 kg)로 예상된다.

중수로 원전에서의 삼중수소 축적은 작업자의 방사선 피폭 잠재성을 높이기 때문에 발전소 운전 및 보수에 많은 어려움을 야기시키고 있다.

발전소 가동 연수가 증가하면 삼중수소 축적량이 더욱 증가하여 이러한 어려움이 가중될 것이며, 또한 발전소 폐로 조치 또는 수명 연장시 감속재 중수의 처리/처분 문제가 중대한 장애 요인이 될 것이다.

〈표 2〉 중수로의 삼중수소 생성량

반응 경로	생성 속도(Ci/MW(e) · yr)
${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ ${}^7\text{Li}(n,n\alpha)\text{T}$	1
${}^{\text{B}}(n,\gamma)\text{T}$ ${}^{\text{B}}(n,\alpha){}^{\text{Li}}(n,n\alpha)\text{T}$	0.0001
D(n, γ)T · 냉각재 · 감속재	60 2,340
합계	2,400

한편 정부에서는 월성 2·3·4 호기 건설 인허가 과정에서 향후 월성 부지의 삼중수소 축적 및 환경 방출량 증가를 예상하여, 삼중수소 저감화 대책을 수립하여 추진토록 요구하였다.

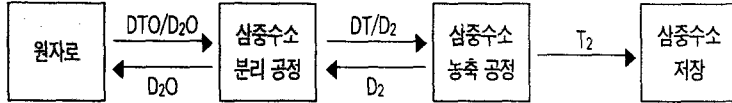
이에 한전은 2005년까지 월성 원전 삼중수소 제거 설비(Tritium Removal Facility : TRF)를 설치하는 계획을 수립하였다.

최근 한전은 환경 친화적 경영을 통한 대국민 이해 기반 조성을 위해, 2000년도 경영 목표로 월성 TRF 설치를 추진하기로 하였다.

삼중수소의 분리

중수로 원전에서의 삼중수소 제거 공정 개략도를 〈그림 1〉에 나타냈다. 삼중수소 제거 공정은 중수중의 삼중수소를 기체 형태로 분리하는 공정과 분리된 기체를 고순도 중수소와 삼중수소로 분리·농축하는 공정으로 구성된다.

고순도 삼중수소는 다공성 금속에 수소화물로 고정화하여 안전하



(그림 1) 삼중수소 제거 공정

게 보관한다. 삼중수소 분리 공정에서 삼중수소가 제거된 깨끗한 중수는 원자로로 되돌아 간다.

삼중수소 분리는 수소 동위원소 사이의 물리 화학적 성질이 유사하기 때문에 분리가 어렵다는 점은 일반 동위원소 분리와 같다.

그러나 삼중수소의 형태(DTO 또는 DT)에 따라 분리 계수의 차이가 클 뿐만 아니라, 방사선 위해도가 각기 다르기 때문에 삼중수소 형태에 따라 농축에 제한을 받는다는 점이 특징이다.

즉 D₂O와 DTO의 물성 차이가 매우 작기 때문에 D₂O와 DTO를 직접 분리하기가 어렵지만, 이를 D₂와 DT로 분리하면 물성 차이가 상대적으로 커져 분리가 쉽게 된다.

그리고 DTO의 방사선 위해도가 DT 또는 T₂에 비해 10,000~20,000 정도 크기 때문에 DTO 상태로 삼중수소를 고농축할 수 없다. 또한 중수중의 삼중수소 농도가 ppm 수준으로 너무 낮기 때문에, 단일 공정만으로 고순도 삼중수소를 분리해 내는 것은 비효율적이다. 결국 DTO 상태로 삼중수소를 직접 농축하여 제거하는 것은 불가능하므로, 이를 DT로 분리한 후 삼중수소를 농축하는 것이 경제적이다.

삼중수소 분리 공정으로 사용 가능한 공정으로는 기상 촉매 교환 공정(Vapor Phase Catalytic Exchange : VPCE), 액상 촉매 교환 공정(Liquid Phase Catalytic Exchange : LPCE), 전기 분해(Direct Electrolysis : DE)가 있다.

VPCE는 중수를 200℃ 이상의 과열 증기로 만들어 중수소와 촉매 교환 반응을 시키면 중수중의 삼중수소가 기체로 분리되는 공정이다.

즉 촉매에서 중수증기의 삼중수소와 중수소가 교환(DTO + D₂ ↔ D₂O + DT)되어 삼중수소가 기체로 분리되며, 이에 따라 중수증기의 삼중수소 농도가 떨어진다.

그러나 한번의 촉매 교환 반응으로는 삼중수소를 충분히 제거할 수 없기 때문에, 수회에 걸쳐 촉매 교환반응을 시켜야 깨끗한 중수를 얻을 수 있다. 이 공정은 과열 증기 상태에서 운전되므로 촉매 수명이 반영구적이라는 장점이 있다.

그러나 높은 온도에서 운전되고, 반복적인 가열/응축에 따라 설비가 복잡하고, 삼중수소 누설 가능성과 에너지 소모가 크다는 단점이 있다.

LPCE는 VPCE의 단점을 해결하기 위해 개발된 공정이다. 즉 촉매 교환 반응은 VPCE와 동일하나 과

열 증기를 만들지 않고 액체 중수를 직접 사용한다는 점이 특징이다.

그러나 LPCE가 가능하기 위해서는 물 속에서도 촉매 활성이 장기간 높게 유지되는 특수한 촉매, 즉 소수성 촉매가 필요하다.

이 공정은 중수를 액체 상태로 직접 반응시키므로 증발기와 응축기가 필요없어 공정 설계가 단순해진다. 또한 상온·상압에서 운전되므로 삼중수소 누설 가능성 및 에너지 소모가 적다는 장점이 있다.

VPCE와 LPCE의 공통적인 장점은 공정 내 삼중수소 농도가 유입수의 농도보다 항상 낮게 유지되므로 방사선 위험성이 낮으며, 대부분의 수소는 수증기와 혼합되어 있어 폭발 위험성이 낮다는 것이다.

DE는 중수를 전기 분해하여 산소와 중수소로 분리하는 공정으로 분리 계수가 높다는 장점이 있다. 그러나 D₂의 발생 속도가 DT에 비해 상대적으로 크기 때문에 중수중의 삼중수소 농도가 증가하고, 발생 기체중의 전해액 제거를 위한 보조 설비들이 필요하다는 단점이 있다.

전기분해조에서 생성된 산소와 후단 공정에서 삼중수소가 제거된 D₂가 재결합되어 깨끗한 중수가 생성된다.

이 공정을 삼중수소 분리용으로 사용하기 위해서는 방사선 안전성을 충족시킬 수 있는 전기분해조의 개발이 필요하다.

즉 전기분해조 내의 중수량을 최

소화하여야 하며, 이를 위해 멤브레인을 사용하여 전극을 분리한다. 그러나 이 경우 중수와 전해액에서 끈적끈적한 거품이 발생하는 문제가 있으며, 전극 교체 및 유지 보수가 어렵다는 단점이 있다.

삼중수소 분리 공정은 경제성 뿐만 아니라 안전성도 동시에 충족시켜야 하므로, 공정 선택시 이를 충분히 고려하여야 한다.

소형 설비의 경우 전기 분해도 경쟁력이 있는 공정으로 알려져 있지만 아직까지 기술적으로 해결하지 못한 문제점들이 있다.

그리고 초기의 삼중수소 분리 공정은 VPCE를 채택하였으나, 1990년대 이후부터는 캐나다 및 인도에서 삼중수소 분리 및 중수 생산 기술로 LPCE를 개발하고 있다.

따라서 경제성·운전성 및 안전성 등과 최근의 기술개발 추세를 감안할 때, LPCE 공정이 삼중수소 분리 공정으로 가장 적합한 공정임에 틀림없다.

삼중수소의 농축

삼중수소 분리 공정에서 나온 기체 혼합물은 대부분 중수소이며, 삼중수소가 미량 들어 있다. 이를 고순도 중수소와 삼중수소로 분리·농축하기 위한 공정으로는 흡착 분리법, 열확산법(thermal diffusion) 및 초저온 증류법(cryogenic distillation)

이 있다.

그러나 흡착 분리법이나 열확산법은 연구 단계에 있으며, 현재의 기술 수준으로는 삼중수소 농축에 적용할 수 없다. 결국 현재로서는 초저온 증류법이 유일하게 삼중수소 농축 공정으로 적용 가능하다.

초저온 증류법은 수소 동위원소 사이의 끓는점 차이를 이용하여 분리하는 기술이다.

DT와 D₂ 혼합물을 액화온도인 -250℃로 온도를 내려 증류하면, 상대적으로 가벼운 중수소는 기체로, 무거운 삼중수소는 액체로 분리·농축된다.

중수소와 삼중수소의 액화 온도를 유지하기 위한 초저온 냉매로는 액화 수소 또는 저온 헬륨 가스를 이용할 수 있다.

초저온 증류탑은 삼중수소 농도에 따라 low tritium column(LTC)과 high tritium column(HTC)으로 분리하여 설계·제작된다.

LTC는 초기 농축용으로 -250℃에서 운전되며, LTC의 상부로 고순도 중수소가 분리되어 나온다.

LTC에서는 삼중수소가 농축되면서 유량이 감소하므로 증류탑은 하부로 갈수록 직경이 작아지게 된다. 따라서 증류탑은 직경이 다른 두 부분으로 이루어지며, 탑의 직경이 작아지는 중간 부분에 재증발기가 설치된다.

이곳에서 대부분의 재증발이 일

어나고, 나머지는 탑 하부에 설치된 재증발기에서 이루어진다.

HTC는 LTC에서 저농축된 삼중수소를 고순도로 농축하는 곳으로, 약 -248℃에서 운전되며, HTC 하부로 고순도 삼중수소가 생산된다.

LTC와 마찬가지로 삼중수소가 농축되면서 유량이 감소하기 때문에 순차적으로 탑의 직경이 감소한다.

HTC에는 삼중수소를 T₂ 형태로 농축하기 위해 DT를 D₂와 T₂로 분리하는 평형 장치가 설치되어 있다.

초저온 증류탑 운전 온도가 -250℃이므로 가장 중요한 것이 단열 문제이다. 대기와의 온도차가 너무 크므로 진공 단열(10⁻⁵ torr 이하)이 필요하며, 이를 위해 초저온 증류탑은 cold box 내에 설치된다. 진공 단열 외에도 복사에 의한 열전달을 방지하기 위해 다층 반사 단열재가 설치된다.

마지막 초저온 증류탑 하부에서 생산된 고순도 삼중수소(99% 이상)는 티타늄 스펀지에 수소화물 형태로 고정화시켜 안전하게 보관한다.

티타늄이 들어 있는 삼중수소 저장 용기는 스테인리스 스틸로 되어 있으며, 용기 한 개당 약 500kCi의 삼중수소를 저장할 수 있다.

각국의 삼중수소 제거 설비

삼중수소 제거 설비(TRF)는 중수

〈표 3〉 세계 각국의 삼중수소 제거 설비 현황

국가명	위 치	운전 연도	처리 용량 (kg/hr)	공정	
				삼중수소 분리 공정	삼중수소 농축 공정
캐나다	Darlington	1989	360 (18개 호기용)	VPCE	초저온 증류 공정
프랑스	Grenoble	1972	20 (단일 호기용)	VPCE	초저온 증류 공정
캐나다	Chalk River Laboratory	1986	20 (단일 호기용)	VPCE	초저온 증류 공정

로 원전의 방사선 영향을 줄일 수 있는 효과적인 대책으로 여겨지고 있다.

TRF의 경제성은 많은 변수들에 의해 좌우된다. 즉 유입수 및 재순환 중수의 삼중수소 농도·스팀 및 전기 비용·노무비·이자율 등이 영향을 미치며, 작업자 피폭, 환경 영향, 일반인들의 이해 등도 고려하여야 한다. 또 삼중수소를 폐기물이 아닌 자원으로서의 활용도 고려하여야 한다.

이러한 점을 감안할 때 삼중수소를 발생원으로부터 직접 제거하는 TRF의 설치에 삼중수소 관리의 가장 효율적인 대안이라 할 수 있겠다.

〈표 3〉은 각국의 삼중수소 제거 설비 현황을 보여주고 있다. 세계 최초의 TRF는 프랑스 그레노블(Grenoble)에 위치한 Laue-Paul Lanevin 연구소의 연구로에 설치되었으며, 1971년부터 현재까지 가동중이다.

1980년 캐나다 OPG(Ontario

Power Generation)는 작업자 보호 및 삼중수소 환경 방출량 저감을 위해 달링톤(Darlington) 원전에 TRF를 건설하기로 결정하였다.

이 설비는 프랑스 그레노블 TRF를 참조 설비로 하여 설계하였으며, 세계에서 가장 큰 상용 공장이다.

설계 용량은 360kg/hr로, 연간 2,500톤의 중수를 처리할 수 있으며, 연간 20 MCi(약 2kg)의 고순도 삼중수소(99.9%)를 생산할 수 있다.

달링톤 TRF는 1989년 말에 가동을 시작하였으며, 1998년 말까지 16,900톤의 중수를 처리하여, 196 MCi의 삼중수소를 생산하였다.

생산된 삼중수소는 압력 용기 내에 들어있는 티타늄 금속에 고정화시켜 보관 창고에 안전하게 저장하고 있다.

달링톤 TRF는 유입 중수중 삼중수소를 97% 제거할 수 있으며, OPG 소유의 가동 원전 중수를 처리하여 감소재 삼중수소 농도를 10 Ci/kg로 유지할 수 있도록 설계되었다.

현재 OPG 소유 원전 뿐만 아니라,

캐나다 내 다른 발전소의 중수도 위탁 처리하고 있다. 현재까지 처리 중수중 약 75%는 달링톤 원전 이외의 다른 발전소에서 이송된 중수이다.

OPG는 달링톤 TRF를 운전하여 얻어지는 효과로써, 발전소의 유지 보수 시간 단축으로 발전소 운영비 절감, 발전소 가동률 향상 및 작업자 피폭량 감소 뿐만 아니라 상업적 가치가 있는 삼중수소와 ³He 생산 등을 인정하고 있다.

OPG는 삼중수소 활용 계획(Tritium Application Program)의 일환으로 고순도 삼중수소를 판매하고 있다.

이를 위해 달링톤 TRF에는 삼중수소를 판매하기 적당한 가스나 금속 수산화물 형태로 포장하는 별도 시스템이 설치되어 있다. 연간 약 1 MCi(생산량의 약 5%)의 삼중수소를 산업용(tritium light), 의료 연구용 및 핵융합 실험용으로 판매하고 있다.

캐나다 AECL은 Chalk River Lab.에 신기술(LPCE) 실증용 및 상용 설비로 소형 삼중수소 제거시설을 건설하였으나, 현재 가동되지 않고 있다. 이 시설은 달링톤 TRF의 1/20 정도로 프랑스 그레노블 TRF와 비슷한 크기이다.

삼중수소 분리 촉매 국산화

LPCE 공정은 많은 장점을 가지고 있는 반면, 물 분위기에서도 촉



매 활성이 높게 유지되는 소수성 촉매가 필요하다.

소수성 촉매는 일반 촉매에 물을 반발하는 물질을 코팅하여 촉매금속이 물에 젖지 않도록 하거나, 또는 물을 반발하는 소수성 물질을 담체로 사용하여 직접 촉매 금속을 함침시킨 촉매이다.

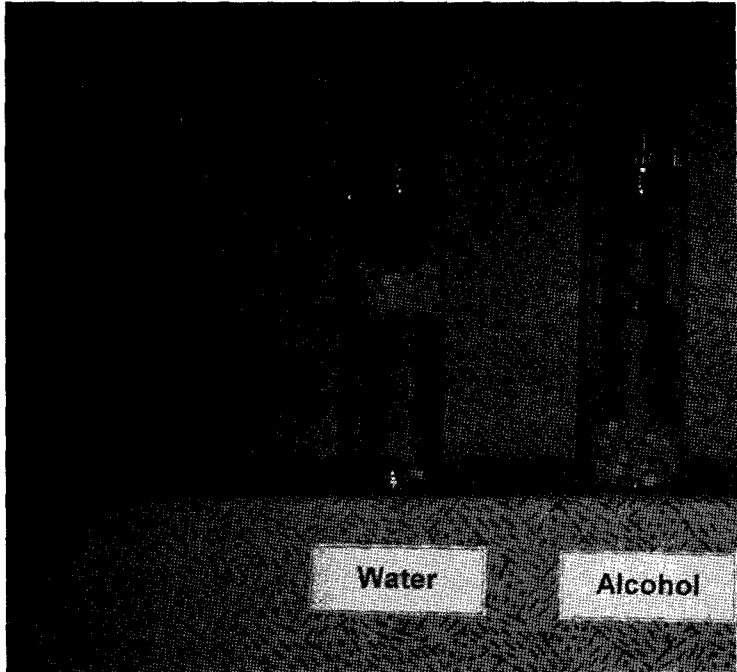
소수성 물질을 담체로 하여 촉매를 제조하면 제조 단계를 줄일 수 있는 장점이 있다. 1969년 캐나다 W. H. Stevens는 물 속에서도 촉매의 활성이 그대로 유지되는 소수성 촉매를 최초로 개발하였다.

즉 팔라듐(Pd)/다공성 알루미늄 펠렛형 촉매에 실리콘 고분자를 얇게 코팅하여, 펠렛이 물에 잠겨도 침수되지 않아 팔라듐 결정이 물에 젖지 않도록 한 것이다.

이후 캐나다에서는 우수한 물성을 가진 백금(Pt)/탄소 촉매를 테프론으로 코팅하여 높은 활성을 갖는 소수성 촉매를 개발하였다. 1980년대 초반 비슷한 연구가 일본에서도 시작되었다.

한전 전력연구원에서는 1993년부터 한국원자력연구소와 공동으로 소수성 촉매를 개발하여 왔으며, 최근 우수한 성능을 가진 소수성 촉매를 국산화하는데 성공하였다. 국산 촉매는 캐나다의 코팅 촉매와는 다르게 소수성 고분자를 담체로 하여 직접 백금을 함침한 소수성 촉매이다.

소수성 고분자는 비교적 물성 조



〈그림 2〉 국산 소수성 촉매가 물을 반발하는 모습

질이 쉬운 스티렌-디비닐벤젠 (Styrene Divinyl Benzene) 공중합체로서, 넓은 비표면적과 적절한 기공(pore)을 가지고 있는 다공성 물질이다. 〈그림 2〉는 국산 소수성 촉매를 물과 알코올에 넣었을 때 모습을 보여주고 있다.

소수성 고분자는 표면이 비극성이기 때문에 극성 용매인 물에 넣으면 물을 반발하여 고분자 표면과 물 사이에 공기가 잡혀 물에 가라앉지 않는다. 반면 비극성 용매인 알코올에 넣으면 기공 속으로 알코올이 들어가 물에 가라앉는다.

한편 촉매의 제조 단가를 줄이기 위해 제조 방법을 개선하는 연구도 병행하여, 최근 생산성을 획기적으로 향상시킨 제조 기술도

개발하였다.

즉 종래에는 현탁 중합법(suspension polymerization)으로 고분자를 합성하였기 때문에 제조수율이 50% 미만이었으나, 새로운 성형 제조법(casting polymerization)을 개발하여 제조수율을 90% 이상으로 높였다.

또 용매 종류와 조성 및 침전제와 팽윤제의 조성을 변화시켜 촉매의 특성을 개선하였으며, 재현성도 우수한 것으로 확인되었다.

국산 촉매를 실험실 및 파일롯플랜트 조건에서 테스트한 결과, 수소와 물 사이의 수소 동위원소 교환반응에 매우 효과적이며, 안정성이 있음이 입증되었다.

국산 촉매는 백금에 흡착된 오염

〈표 4〉 국산 촉매와 참조 촉매의 물성

구 분	KC-1	KC-2	Reference
모양 및 크기	Pellet(4mm×4mm)	Pellet(4mm×4mm)	Bead(4~5.5m)
BET area(m ² /g)	442	247	514
백금 함량(wt%)	0.8	0.8	0.8
백금 면적(m ² /g)	2.47	2.07	1.90
백금 분산도(%)	100	100	92
기공 크기(r ₀ ,nm)	6.0	7.3	6.1
기공 부피(cc/g)	0.92	0.93	1.22
밀도(g/cc)	0.17	0.27	0.22

〈표 5〉 국산 소수성 촉매와 참조 촉매의 성능 비교

구 분	KC-1	KC-2	참조 촉매
초기 반응 속도 (mol · D ₂ · s ⁻¹ · g ⁻¹ (pellet))	0.00125	0.00025	0.00110
활성 저하 (60 °C)	52% (3주 후)	7%(2주 후)	57% (2주 후)

물질인 촉매독에 의해 약간 민감하게 영향을 받지만, 뜨거운 공기로 쉽게 재생시킬 수 있다. 주기적으로 재생할 경우라도 수소 및 유입수의 순도만 잘 조절하면 촉매를 반영구적으로 사용할 수 있다.

국산 촉매의 실용화에 앞서 촉매 성능을 객관적으로 검증하기 위해 국산 촉매 2종류(KC-1 & KC-2)와 참조 촉매를 캐나다 AECL에 보내 촉매 성능을 측정하였다. 참조 촉매는 국산 촉매의 성능 평가를 위한 참조용으로 구입한 외국산 촉매이다.

〈표 4〉에 AECL에서 측정한 국산 촉매 2종과 참조 촉매의 물성을 나타냈다. KC-1, KC-2 및 참조 촉매에 담지되어 있는 백금 함량은

0.8wt%로 동일하였고, 백금 분산도는 KC-1과 KC-2는 100%, 참조 촉매는 92%로 나타났다.

국산 촉매 KC-1의 경우, 촉매의 성능을 좌우하는 비표면적이 442m²/g, 주요 기공 크기가 20 Å, 전체 비표면적에서 미세 기공(micropore)이 차지하는 비율이 40%로 삼중수소 분리용 촉매로 적합한 물성을 가지고 있다.

국산 촉매의 성능을 평가하기 위해 캐나다 AECL에서는 여러 가지 촉매탑을 제작하고, 온도와 기체 유속을 변화시키면서 수소 동위원소 교환 성능을 측정하였다. 캐나다 AECL에서 측정한 각 촉매의 성능을 〈표 5〉에 제시하였다. 국산 촉매 KC-1이 참

조 촉매보다 20% 정도 성능이 더 우수한 것으로 나타났으며, 30일간의 장기 테스트를 통해 실용화 가능성이 충분한 것으로 확인되었다.

KC-2는 비교적 안정된 거동을 보였으나, 촉매 성능이 KC-1의 20%에 지나지 않아 실용화 가능성이 없는 것으로 나타났다.

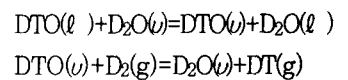
KC-1과 참조 촉매에서 초기에 상당한 활성 저하가 관찰되었는데, KC-1 실험 결과로 촉매 수명을 예측한 결과 촉매 재생을 하지 않는 경우 3년 동안 초기 활성의 57%가 감소하는 것으로 평가되었다.

삼중수소 분리 액상 촉매탑 개발

소수성 촉매를 이용한 삼중수소의 분리는 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.

$$DTO(l) + D_2(g) = D_2O(l) + DT(g)$$

이 반응은 실제로는 다음과 같이 두 단계 반응으로 이루어진다.



첫 번째 반응은 물과 수증기의 점 촉면에서 일어나는 기액 교환 반응이며, 두 번째 반응은 촉매 금속에서 일어나는 중수증기와 중수소 기체 사이의 촉매 교환 반응이다. 이 두 가지 반응이 동시에 연속적으로 진행되어 중수증의 삼중수소가 기체로 분리된다.

소수성 촉매를 캐나다에서 처음으로 개발한 후 촉매탑을 제작했을 때 발견한 문제점은 촉매가 물에 젖지 않는 특성 때문에 촉매탑 내의 중수가 고르게 분포되지 않아 촉매탑의 성능이 나빠졌다.

따라서 촉매탑의 분리 효율을 높이기 위해서는 촉매와 친수성 충전물을 함께 사용하여 기액 접촉 면적을 크게 하는 것이 더 유리한 것으로 밝혀졌다.

또한 비록 촉매가 소수성 물질로 코팅되었지만, 저온에서 물과 장기간 접촉하면 촉매에 물이 응축되어 촉매의 성능이 저하되는 경향이 있었다.

본 연구에서는 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 여러 가지 형태의 촉매탑들을 고안하였고, 수소 동위원소 분리 실험을 통해 각 촉매탑의 성능을 평가하였다.

촉매탑 개발의 기본 방향은 물이 촉매의 표면에 직접 닿지 않도록 촉매와 친수성 충전물을 분리하고 이로 인해 생기는 부피 증가를 최소화하는 것이다.

이를 위해 멤브레인을 사용하여 촉매와 친수성 충전물을 분리하는 튜브형·다층형·이중나선형·공중 사막형 촉매탑과, 촉매와 친수성 충전물을 공간적으로 완전히 분리한 다중관형 촉매탑을 개발하였다.

멤브레인의 가장 중요한 역할은 물이 통과하는 지역과 수소가 통과하는 지역을 분리하는 동시에, 액상

의 중수는 통과하지 못하지만 수증기는 자유로이 통과할 수 있게 하는 것이다.

튜브형 촉매탑은 작은 튜브를 여러개 설치하여 내부에는 친수성 충전물을, 외부에는 촉매를 배치한 촉매탑이다.

물은 튜브 안쪽, 즉 친수층으로만 떨어지게 되어 있으며, 튜브 벽을 통해 물과 수증기가 자유롭게 이동하도록 하였다. 밑으로부터 올라오는 수소 기체는 친수층과 촉매층을 구별하지 않고 통과하게 되어 있다. 이렇게 함으로써 촉매를 보호할 수 있고, 튜브 외벽을 기액 접촉 면적으로 활용할 수 있어 부피 증가가 최소화되었다.

다층형 촉매탑은 물층과 촉매층이 교대로 쌓여 있는 형태로 물층과 촉매층은 소수성 멤브레인으로 분리되어 있다. 이 촉매탑은 수직으로 세워져서 물은 밑에서 들어가 위로 나오게 되고 수소는 위에서 들어가 밑으로 나오게 되는 향류형이다. 층의 두께가 얇을수록 멤브레인의 비표면적이 늘어나 기액 접촉 면적이 늘어나게 된다.

이중 나선형 촉매탑은 평판형의 멤브레인을 감아 이중의 나선형으로 하여, 한쪽 층으로는 물이 흐르게 하고 다른 층에는 촉매를 채워 수소가 흐르게 한 촉매탑이다.

나선형 층의 두께가 얇을수록 비표면적이 넓게 되고, 농도 구배가 적게

되므로 촉매탑의 단면적을 늘리려면 나선형의 축방향 길이를 늘리는 것이 유리하다. 이 촉매탑은 수평으로 설치하게 되므로 촉매탑의 높이에 제한을 받는 경우에 좋다.

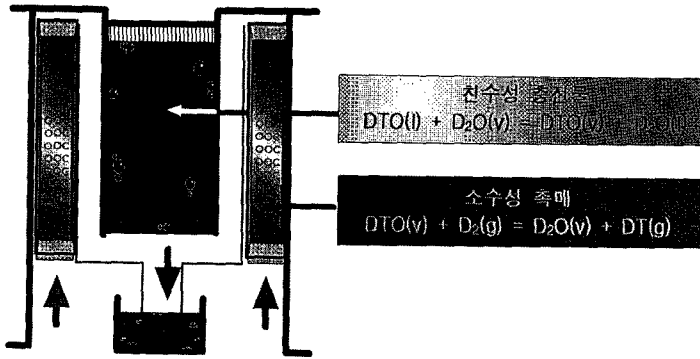
공중 사막형(hollow fiber) 촉매탑은 공중 사막 멤브레인을 설치하고 바깥쪽에 촉매를 배치한 촉매탑이다. hollow fiber 안쪽으로 물이 흐르게 되고 바깥쪽 촉매가 있는 곳으로 수소가 흐르게 된다. 멤브레인 비율은 촉매 반응과 기액 교환 반응의 상대적 속도에 따라 조정될 수 있다.

다중관형 촉매탑은 <그림 3>에 보여진 것처럼 촉매층과 친수층을 완전히 분리하였다. 물은 친수층으로만 가고 촉매층에는 수증기만 가게 되므로, 수분에 의한 촉매의 성능저하를 최소화할 수 있는 촉매탑이다.

이 촉매탑은 직경이 다른 다중관을 이용하여 직경 방향으로 촉매를 설치할 공간과 친수성 충전물을 설치할 공간을 마련하여, 중심부에는 친수성 충전물을 바깥쪽에는 촉매를 배치하였다.

이렇게 직경 방향으로 촉매와 친수성 충전물을 배치하면 물은 가운데로만 떨어지게 되므로 가장자리에 배치된 촉매로는 가지 않게 되어 촉매의 성능 저하를 방지하면서 촉매탑 높이를 줄일 수 있다.

또한 분리형 촉매탑의 단점인 복잡한 내부 구조를 단순화하고, 구성기기를 최소화할 수 있다. 이 촉매



〈그림 3〉 삼중수소 분리용 다중관형 촉매탑

탑은 1998년 특허를 출원하였으며 금년 1월에 등록을 완료하였다.

본 연구에서는 국산 소수성 촉매를 이용하여 새로 개발한 촉매탑과 외국의 촉매탑을 대상으로 설계·제작·운전·보수 및 기술성 측면에서 평가하였으며, 월성 TRF에 가장 적합한 촉매탑으로 〈그림 3〉의 다중관형 촉매탑을 선정하였다.

월성 TRF 촉매탑 파일럿 테스트

현재 국산 소수성 촉매를 이용한 다중관형 촉매탑을 월성 TRF에 적용하기 위해 파일럿 플랜트를 건설하고, 설계 자료 생산을 위한 테스트가 진행 중이다.

〈그림 4〉는 국산 소수성 촉매를 이용한 다중관형 촉매탑의 파일럿 플랜트를 보여주고 있다. 이 파일럿 플랜트는 월성 TRF 실제 규모의 1/3 크기로 다중관형 촉매탑을 중

심으로 액체 공급 계통, 기체 순환 계통, 중수소 스파이크(spike) 장치 및 수증기 포화 장치 등으로 이루어져 있다.

본 파일럿 플랜트에서는 물과 수소 사이의 중수소 교환 반응을 통해 국산 촉매와 촉매탑의 성능을 측정하고 월성 TRF 촉매탑 설계에 필요한 실증 자료를 생산하고자 한다.

이를 위해 수소에 미량의 중수소를 혼합하여 중수소가 수소로부터 물로 전이되는 방식으로 실험을 수행 중이다.

다중관형 촉매탑은 실험 결과의 정확도를 높이기 위해 5단으로 하였으며, 각 단에는 액체 수집기와 분산기가 설치되어 상부에서 하부로 물의 흐름이 원활히 이루어지도록 하였다.

각 촉매단의 직경은 26.7cm, 친수층의 직경은 12cm, 높이는 52.2cm이다.

액체 공급 계통은 순수 제조 장치

를 통해 제조한 순수를 다시 탈기 장치로 처리하여 용존 산소 및 질소의 농도를 25 ppb 이하로 만든 후, 열교환기를 거쳐 촉매탑 상부로 공급되도록 하였다. 촉매탑으로 들어가는 수소 기체를 수증기로 포화시키기 위해 수증기 포화 장치로 들어온 경수의 일부를 순환시켜 포화 장치 상부에서 분사되도록 하였다.

기체 순환 계통은 펌프, 중수소 스파이크 장치, 압력 조절 장치, 질소 자동 주입 장치로 이루어져 있다.

본 실험에서는 고가인 중수와 중수소 사용량을 줄일 수 있도록 수소 기체의 흐름에 미량의 중수소를 주입하는 중수소 스파이크 장치를 설치하였다.

주입되는 기체중의 중수소량은 정밀 유량계로 정확하게 조정된다.

계통 내 가스의 양을 일정하게 유지하기 위해 가스 일부를 계통 바깥으로 방출하기 위한 압력 조절 장치가 설치되어 있다. 이 장치는 물의 높이에 의해 계통 내의 압력을 조절할 수 있고 일정하게 유지시킨다.

계통 내의 압력이 정상치 이하로 떨어지는 경우 공기 유입에 의한 폭발 위험이 있기 때문에 안전 장치로 질소 자동 주입 장치를 설치하여 계통내 음압이 걸리면 질소가 자동으로 주입되도록 하였다.

국산 액상 촉매탑 파일럿 테스트와 병행하여 수소 동위원소를 분리·농축하는 초저온 증류 기술도

병행하여 개발하고 있다.

앞에서 언급한 것처럼 중수소 원전에서 삼중수소를 제거하기 위해서는 삼중수소 분리 공정(LPCE)이 삼중수소 농축 공정인 초저온 증류공정과 함께 복합 공정을 이루어 운전된다.

따라서 새로 개발된 국산 LPCE 공정이 초저온 증류 공정과 복합 공정을 이루어 원활히 운전됨을 실증할 필요가 있다. 이를 위해 복합 공정 실증용 파일럿 플랜트 설계를 완료하고 제작에 착수하였으며, 금년 6월 준공 예정이다.

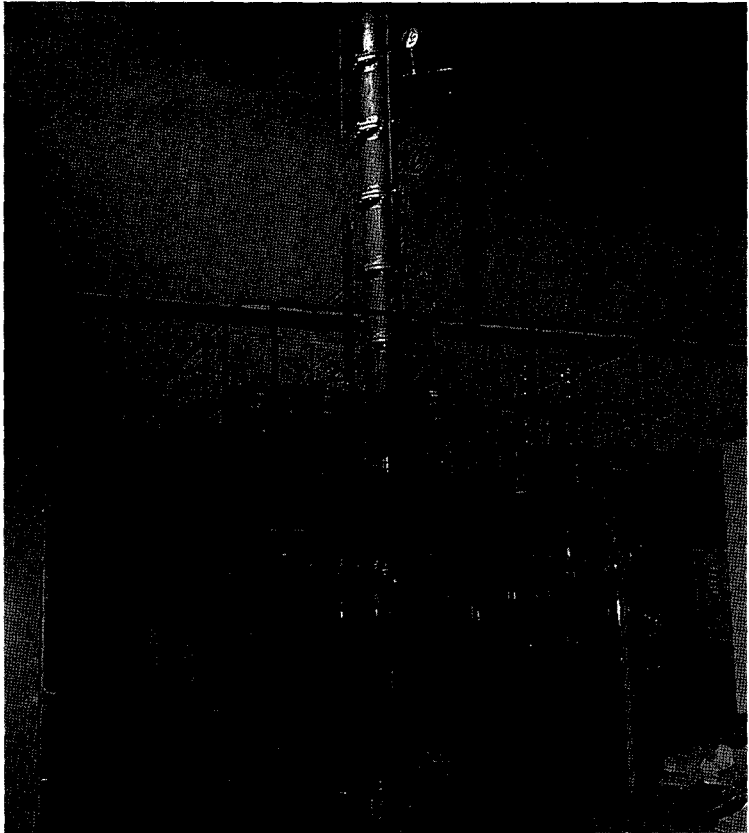
이 파일럿 플랜트는 다중관형 촉매탑이 설치된 LPCE 공정 계통, 초저온 증류 계통, 기체 순환 계통, 초저온 냉매 공급 계통, 계측·제어 계통으로 구성되어 있다.

다중관형 촉매탑의 직경은 16cm이며, 초저온 증류탑의 직경은 4cm이다. 초저온 단열을 위해 알루미늄 코팅/Shield Chamber/액체 질소/진공(10-7 torr)의 다중 단열 개념을 적용하였다.

이 설비가 준공되면 -250℃에서 초저온 증류를 실증할 수 있는 국내 유일의 설비가 될 것이다.

결론 및 향후 계획

중수로 원전의 삼중수소는 작업자의 방사선 피폭을 유발하는 방사선원인 동시에, 미래의 에너지 자원이나 다른 산업용으로 활용이 가능



〈그림 4〉 삼중수소 분리용 다중관형 촉매탑 파일럿 플랜트

한 귀중한 원소이다. 따라서 중수로 원전에서 삼중수소를 분리·제거하면 방사선 영향을 획기적으로 저감할 수 있으며 동시에 귀중한 자원을 확보하게 되는 것이다.

그동안 한전 전력연구원은 중수로 원전에서 중수중에 미량 존재하는 삼중수소를 안전하고, 경제적으로 분리할 수 있는 기술을 개발하여 왔으며, 최근 삼중수소 분리용 소수성 촉매를 국산화하는데 성공하였다.

또한 국산 소수성 촉매를 이용한 다중관형 촉매탑을 개발하고, 이를 상용화하기 위한 파일럿 테스트를 수행 중이다. 앞으로 여러 가지 조건에서 파일럿 테스트를 수행하여 국산 소수성 촉매를 이용한 다중관형 촉매탑을 월성 TRF에 적용할 예정이다.

삼중수소 분리와 관련된 기술

은 핵확산 금지를 위한 원자력공급그룹(NSG)의 이중 사용 품목(Part II)에 해당되는 국가간 수출입 통제품목이다. 즉 통제 품목이란 기술 이전시 공급국의 승인을 받아야 하고, 수입국은 당초 목적 이외의 용도로 사용시 필히 공급국의 승인을 받아야 한다.

결국 기술 이전 조건이 까다롭고, 타분야의 활용이 사실상 불가능하기 때문에 기술 도입에 따른 부가가치를 얻을 수 없다.

따라서 이러한 관점에서 삼중수소 분리 촉매 및 촉매탑 국산화는 큰 의의가 있으며, 본 연구 개발을 통해 자립된 기술은 향후 국내에서 관련기술 수요에 능동적으로 대처할 수 있는 기반이 될 것으로 기대하고 있다.